

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° d publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 401 915

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21)

N° 78 25092

(54) Procédé pour la préparation de pyrazolanthrone portant un substituant sur la position 3.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). C 07 D 231/54.

(22) Date de dépôt 30 août 1978, à 16 h 19 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demandes de brevets déposées en Suisse le 2 septembre 1977, n. 10.735/77 et le 24 janvier 1978, n. 737/78 au nom de la demanderesse.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 13 du 30-3-1979.

(71) Déposant : Société dite : CIBA-GEIGY AG., résidant en Suisse.

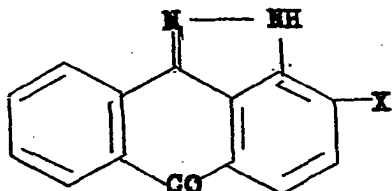
(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : A. Casalonga, 8, avenue Percier, 75008 Paris.

La présente invention concerne un procédé pour la préparation de pyrazolanthrones portant un substituant sur la position 3, ayant la formule :

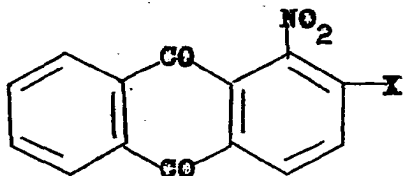
5



(1),

10 dans laquelle X est un groupe alkyle C_1-C_6 , alcoxy C_1-C_6 ou un groupe $-COR$ où R est de l'hydrogène, un radical alkyle C_1-C_4 , hydroxyle, alcoxy C_1-C_6 , $-NH_2$, $-NH$ -alkyle C_1-C_6 ou $-NR_1R_2$ dans lequel R_1 et R_2 indépendamment l'un de l'autre
15 représentent chacun un reste alkyle C_1-C_6 , ce procédé étant caractérisé par le fait qu'on fait réagir des 1-nitro-anthraquinones de formule :

20



(2),

25 dans laquelle X a les significations données sous la formule (1), dans des solvants dipolaires aprotiques, avec de l'hydrazine ou de l'hydrate d'hydrazine à la température ordinaire, ou légèrement supérieure, pour obtenir les pyrazolanthrones de formule (1) portant un substituant sur la position 3.

30 Comme substituant X dans les formules (1) et (2), on peut citer par exemple les radicaux : méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, hexyle, méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, formyle, acétyl, propionyle, carboxy, méthoxycarbonyl, éthoxycarbonyl, propoxycarbonyl, carbamyle, N-méthylcarbamyle, N-éthylcarbamyle, N,N-diméthylcarbamyle et N,N-diéthylcarbamyle.

35 Comme composés de départ de formule (2) on peut citer en particulier : la 1-nitro-2-méthylantraquinone, 1-nitro-2-éthylantraquinone et 1-nitro-2-carboxy-antraquinone.

40 Les solvants dipolaires aprotiques, utilisables conformément à la présente invention, sont par exemple : la N-méthyl-2-pyrrolidone, tétraméthylurée, sulfolane, hexaméthylphosphoryl-triamid, diméthylsulfoxyd, diméthylacétamid, diéthylacétamid,

acétonitrile, diméthylformamide, 3,3'-thiodipropionitrile et de plus également la pyridine . . .

La température de la réaction la plus avantageuse est déterminée en fonction des composés de départ et du solvant utilisés. Ainsi la réaction peut être effectuée dans beaucoup de cas à la température ordinaire. Pendant la réaction, la température du mélange réactionnel augmente en général depuis la température ambiante jusqu'à 30° - 40°C. On peut effectuer la réaction également au-dessus de la température ordinaire, (par exemple à 30°C) ou au-dessous de la température ordinaire (par exemple à 5° - 10°C). Comme zone de température avantageuse pour la réaction conforme à la présente invention, on peut considérer la plage de 0° à 100°C.

Une forme de réalisation préférée du procédé de la présente invention est caractérisée par le fait qu'on fait réagir la 1-nitro-2-méthylanthraquinone, la 1-nitro-2-éthylanthraquinone ou la 1-nitro-2-carboxy-anthraquinone dans la N-méthyl-2-pyrrolidone, le sulfolane ou le diméthylsulfoxyde, avec de l'hydrate d'hydrazine pour obtenir la 3-méthylpyrazolanthrone, la 3-éthylpyrazolanthrone ou la 3-carboxypyrazolanthrone.

Selon le procédé conforme à la présente invention, il se forme vraisemblablement le composé intermédiaire, la 1-hydrazino-anthraquinone substituée en position 2, correspondante, qui réagit immédiatement par cyclisation en donnant la pyrazolanthrone.

Les pyrazolanthrone substituées sur la position 3 ayant la formule (1) sont des produits intermédiaires importants pour la préparation de colorants pour cuves précieuses, des pigments et des colorants dispersés.

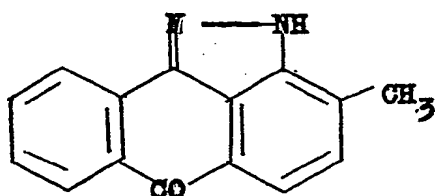
La présente invention est illustrée par les exemples descriptifs et non limitatifs ci-après dans lesquels les parties sont exprimées en poids.

Exemple 1

16,0 parties de 1-nitro-2-méthyl-anthraquinone sont mises en suspension dans 140 parties de N-méthyl-2-pyrrolidone. La suspension est chauffée à 85°C, et à cette température, on ajoute goutte à goutte, en l'espace de 20 minutes, une solution de 3,2 parties d'hydrate d'hydrazine dans 40 parties de N-méthyl-2-pyrrolidone. Ensuite le mélange réactionnel est agité pour

5 minutes, puis refroidi à la température ordinaire et filtré. Le résidu de filtration est la matière de départ qui n'a pas réagi (3 parties). On ajoute de l'eau au filtrat et on filtre. Le résidu est lavé à neutralité avec de l'eau. Le tourteau est

la 3-méthyl-pyrazolanthrone de formule :

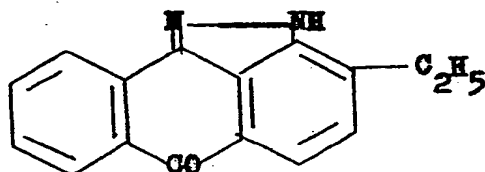


(3)

obtenu : 12 parties.

Exemple 2

10 parties de 1-nitro-2-éthylanthraquinone sont mises en suspension dans 50 parties de sulfolane à la température ordinaire. La suspension est chauffée à 55°C, et à cette température on ajoute goutte à goutte, en l'espace de 2 heures, 4 parties d'hydrate d'hydrazine dissous dans 20 parties de sulfolane. Ensuite on agite encore pendant 10 minutes et on ajoute 200 parties d'un mélange glace/eau et on filtre. Le tourteau est lavé à neutralité avec de l'eau. On obtient 9 parties de 3-éthylpyrazolanthrone de formule :



(4)

Exemple 3

10 parties de 1-nitro-2-éthylanthraquinone sont mises en suspension dans 50 parties de N-méthyl-2-pyrrolidone à la température ordinaire. La suspension est chauffée à 60°C et à cette température, on ajoute goutte à goutte, en l'espace de 2 heures, 4 parties d'hydrate d'hydrazine dissous dans 20 parties de N-méthyl-2-pyrrolidone. Ensuite, on agite encore pendant 10 minutes, puis on ajoute 200 parties d'un mélange glace/eau et on filtre. Le tourteau est lavé à neutralité avec de l'eau. On obtient 8,5 parties de 3-éthylpyrazolanthrone de formule (4).

Ex mple 4

10 parties de 1-nitro-2-éthylanthraquinone sont mises en suspension dans 60 parties de sulfolane à la température ordinaire. A cette suspension, on ajoute goutte à goutte, en l'espace de 2 heures, 4 parties d'hydrate d'hydrazine dissous dans 20 parties de sulfolane. Ensuite, on agite encore pendant 10 minutes et on ajoute 200 parties d'un mélange glace/eau et on filtre. Le tourteau est lavé à neutralité avec de l'eau. On obtient 8,5 parties de 3-éthylpyrazolanthrone de formule (4).

Exemple 5

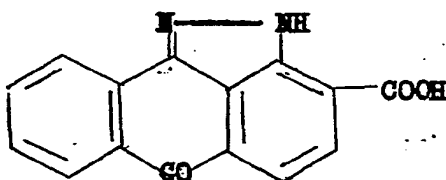
10 parties de 1-nitro-2-éthylanthraquinone sont mises en suspension dans 60 parties de N-méthyl-2-pyrrolidone à la température ordinaire. A cette suspension on ajoute goutte à goutte, en l'espace de 2 heures, 4 parties d'hydrate d'hydrazine dissous dans 20 parties de N-méthyl-2-pyrrolidone. Ensuite on agite encore pendant 10 minutes, puis on ajoute 200 parties d'un mélange glace/eau et on filtre. Le tourteau est lavé à neutralité avec de l'eau. On obtient 8,2 parties de 3-éthylpyrazolanthrone de formule (4).

Exemple 6

10 parties de 1-nitro-2-éthylanthraquinone sont mises en suspension dans 50 parties de diméthylsulfoxyde à la température ordinaire. La suspension est chauffée à 55° - 60°C et à cette température on ajoute goutte à goutte, en l'espace de 2 heures, 4 parties d'hydrate d'hydrazine dissous dans 200 parties de diméthylsulfoxyde. Le mélange réactionnel est encore agité pendant 10 minutes, puis on ajoute 200 parties d'un mélange glace/eau et on filtre. Le tourteau est lavé à neutralité avec de l'eau. On obtient 9 parties de 3-éthylpyrazolanthrone de formule (4).

Exemple 7

10 parties de 1-nitro-2-carboxy-anthraquinone sont mises en suspension dans 50 parties de sulfolane à la température ordinaire. La suspension est chauffée à 55°C et à cette température on ajoute goutte à goutte, en l'espace de 2 heures, 4 parties d'hydrate d'hydrazine dissous dans 20 parties de sulfolane. Ensuite, on agite encore pendant 10 minutes puis on ajoute 200 parties d'un mélange glace/eau et on filtre. Le tourteau est lavé à neutralité avec de l'eau. On obtient 9 parties de 3-carboxypyrazolanthrone de formule :



(5)

5

Exemple 8

10 parties de 1-nitro-2-carboxy-anthraquinone sont mises en suspension dans 50 parties de N-méthyl-2-pyrrolidone à la température ordinaire. La suspension est chauffée à 60°C et à cette température, on ajoute goutte à goutte, en l'espace de 2 heures, 4 parties d'hydrate d'hydrazine dissous dans 20 parties de N-méthyl-2-pyrrolidone. Ensuite, on agite encore pendant 10 minutes puis on ajoute 200 parties d'un mélange glace/eau et on filtre. Le tourteau est lavé à neutralité avec de l'eau.

15 On obtient 8,5 parties de 3-carboxypyrazolanthrone de formule (5).

Exemple 9

10 parties de 1-nitro-2-carboxy-anthraquinone sont mises en suspension dans 60 parties de N-méthyl-2-pyrrolidone à la température ordinaire. A cette suspension, on ajoute goutte à goutte, en l'espace de 2 heures, 4 parties d'hydrate d'hydrazine dissous dans 20 parties de N-méthyl-2-pyrrolidone. Ensuite, on agite encore pendant 10 minutes puis on ajoute 200 parties d'un mélange glace / eau et on filtre. Le tourteau est lavé à neutralité avec de l'eau. On obtient 8,4 parties de 3-carboxypyrazolanthrone de formule (5).

25

Exemple 10

10 parties de 1-nitro-2-carboxy-anthraquinone sont mises en suspension dans 60 parties de sulfolane à la température ordinaire. A cette suspension on ajoute goutte à goutte, en l'espace de 2 heures, 4 parties d'hydrate d'hydrazine dissous dans 20 parties de sulfolane. Ensuite, on agite encore pendant 10 minutes puis on ajoute 200 parties d'un mélange glace/eau et on filtre. Le tourteau est lavé à neutralité avec de l'eau. On obtient 8,6 parties de 3-carboxypyrazolanthrone de formule (5).

30

35

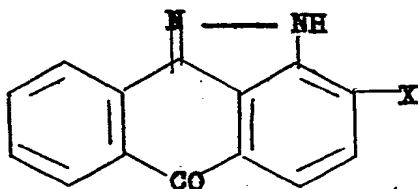
Exemple 11

10 parties de 1-nitro-2-carboxy-anthraquinone sont mises en suspension dans 50 parties de diméthylsulfoxyde à la température ordinaire. La suspension est chauffée à 55° - 60°C et à

c et température, on ajoute, goutte à goutte, n l'espace de 2 heures, 4 parties d'hydrat d'hydrazine dissous dans 20 parties de diméthylsulfoxyde. Ensuite, on agit le mélange réactionnel pendant encore 10 minutes, puis on ajoute 200 parties d'un mélange glace/eau et on filtre. Le tourteau est lavé à neutralité avec de l'eau. On obtient 9 parties de 3-carboxypyrazolanthrone de formule (5) .

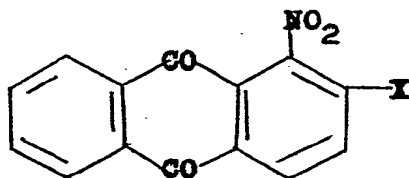
RE V E N D I C A T I O N S

1. Procédé de préparation de pyrazolanthrone portant un substituant en position 3 et ayant la formule :



(1),

dans laquelle X est un groupe alkyle C_1-C_6 , alcoxy C_1-C_6 ou un groupe $-COR$, dans lequel R est de l'hydrogène, un radical alkyle C_1-C_4 , hydroxyle, alcoxy C_1-C_6 , $-NH_2$, $-NH$ -alkyle C_1-C_6 ou $-NR_1R_2$, dans ce dernier, R_1 et R_2 indépendamment l'un de l'autre représentent chacun un reste alkyle C_1-C_6 , ce procédé étant caractérisé par le fait qu'on fait réagir des 1-nitro-anthraquinones de formule :



(2),

dans laquelle X a la signification donnée sous la formule (1), dans des solvants dipolaires aprotiques, avec de l'hydrazine ou de l'hydrate d'hydrazine à la température ordinaire, ou légèrement supérieure, pour obtenir les pyrazolanthrone de formule (1) portant un substituant sur la position 3.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on fait réagir la 1-nitro-2-méthylantraquinone, la 1-nitro-2-éthylantraquinone ou la 1-nitro-2-carboxy-antraquinone, dans la N-méthyl-2-pyrrolidone, le sulfolane ou le diméthylsulfoxyde, avec de l'hydrate d'hydrazine pour obtenir la 3-méthylpyrazolanthrone, la 3-éthylpyrazolanthrone ou la 3-carboxypyrazolanthrone.

3. Les pyrazolanthrone portant un substituant en position 3, obtenues selon le procédé décrit dans les revendications 1 et 2.

4. Utilisation des pyrazolanthrone portant un substituant sur la position 3, obtenus selon le procédé décrit dans les revendications 1 et 2, pour la préparation de colorants pour cuve, de pigments et de colorants dispersés.